CHAPITRE III

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

III. 1. INSUFFISANCE DU PREMIER PRINCIPE :

Le premier principe appliqué à un système thermodynamique, qui évolue d'un état initial à un état final, permet grâce au bilan énergétique, de déterminer la variation de son énergie interne. Par contre, il ne permet pas d'indiquer le sens d'évolution des transformations. Cependant, l'expérience montre que certaines transformations ne se produisent pas en réalité, malgré qu'elles satisfont au premier principe.

Exemples :

- lorsqu'on place un corps chaud à l'air libre, il se refroidit pour atteindre à l'équilibre, la température du milieu ambiant. Par contre, il est impossible que ce corps, qui est initialement en équilibre thermodynamique avec l'air libre, s'échauffe et devient chaud, malgré que le premier principe le permette.

- lors du freinage d'une voiture, la température des freins s'élève par frottement. Inversement, ce n'est pas possible de mettre en marche une voiture en transférant de la chaleur aux freins.

Si on met en contact 1L d'eau à 15°C et 1L d'eau à 5°C, l'application du premier principe nous permet de trouver au bout d'un certain temps 1L d'eau à 20°C et 1L à 0°C, mais dans la réalité c'est impossible.

Puisque le premier principe n'indique pas si le système doit passer de l'état (1) à l'état (2) ou l'inverse, il est nécessaire de rechercher une autre loi qui permet de préciser le sens vers lequel tend à se produire une transformation réelle.

Cette précision est le but du second principe qu'on appelle aussi principe d'évolution. Celle-ci exprime cette notion d'irréversibilité que la nature impose à tout système thermodynamique en transformation.



III. 2. LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE :

III. 2. 1. SOURCE DE CHALEUR :

Une source de chaleur est un corps à capacité thermique infiniment grande : tout échange de chaleur avec d'autres systèmes ne modifie pas sa température.

Parmi les types de sources de chaleur, on peut citer :

- sources naturelles : l'air de l'atmosphère, l'eau d'un lac ou de mer.

- sources artificielles : le four, la chambre frigorifique.

III. 2. 2. ENONCES HISTORIQUES DU SECOND PRINCIPE :

Le second principe peut être formulé de différentes façons toutes équivalentes, et qui font toutes intervenir la notion de source de chaleur :

III. 2. 2. 1. ENONCE DE CLAUSIS :

« ***Il est impossible de réaliser une machine thermique qui, au cours d'un cycle de transformations, transporterait de la chaleur d'une source froide vers une source chaude sans travail extérieur*** ».

III. 2. 2. 2. ENONCE DE KELVIN-PLANCK :

« Il est impossible de réaliser une machine motrice **monotherme** ».

Cela veut dire qu'avec une seule source, le système (en transformation) est incapable de céder du travail « cyclique » au milieu extérieur. Pour convertir de l'énergie calorifique en travail mécanique, il faut disposer d'une chute de température. Seule est donc possible la transformation du travail en chaleur au cours d'un cycle monotherme, càd $W \geq 0$; $Q \leq 0$. C'est l'idée fondamentale de Sadi Carnot exprimée en 1824.

III. 2. 3. CYCLES DITHERMES :

III. 2. 3. 1. DEFINITION :

Un cycle est appelé **ditherme** lorsque le système qui le décrit se trouve au cours du cycle, successivement en contact thermique avec deux sources distinctes, l'une chaude de température T_C et l'autre froide de température T_F ($T_F < T_C$). Le cycle ditherme peut être soit moteur soit récepteur (produit ou reçoit du travail), où on peut écrire d'après le premier principe : $W = -(Q_C + Q_F)$.

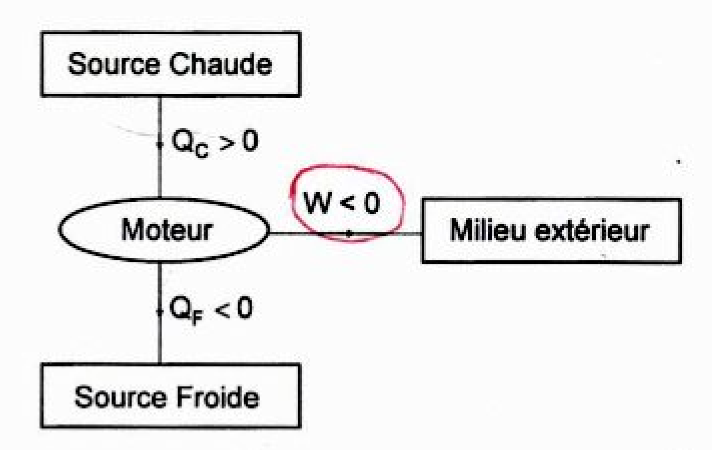


Q_C et Q_F sont les quantités de chaleur échangées respectivement avec la source chaude et froide.

III. 2. 3. 2. CYCLE DITHERME MOTEUR :

Le cycle ditherme peut être moteur lorsque le système transforme en travail cyclique ($W < 0$) une partie de la chaleur reçue ($Q_C > 0$) de la source chaude et cède le reste Q_F ($Q_F = -(Q_C + W) < 0$) à la source froide $(Q_C > |Q_F|)$.

La machine thermique ditherme emprunte nécessairement de la chaleur à la source chaude et restitue une quantité de chaleur plus faible à la source froide. C'est la différence $(Q_C - |Q_F|)$ qui apparaît sous forme de travail.



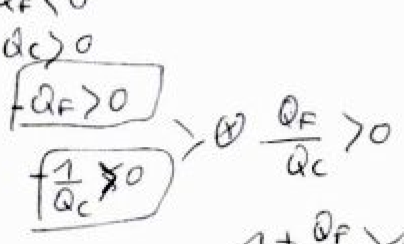
La chaleur reçue Q_C, qui provient de la source chaude, constitue pour le milieu extérieur une dépense d'énergie qui peut être représentée par la combustion du charbon (ou du Mazout) dans les centrales thermiques pour produire de l'énergie électrique par exemple.

La chaleur cédée Q_F à la source froide, constitue une pure perte d'énergie inévitable, qui peut être rejetée par exemple, dans l'atmosphère comme les gaz d'échappement de voitures, ou captée par l'eau d'un lac comme le rejet des centrales nucléaires.

III. 2. 3. 2. 1. RENDEMENT DU CYCLE :

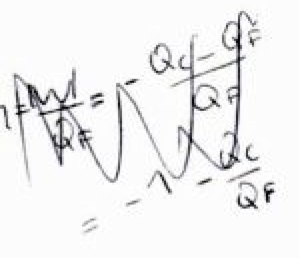
C'est le rapport de la quantité du travail cyclique créée sur la quantité de chaleur Q_C reçue de la source chaude :

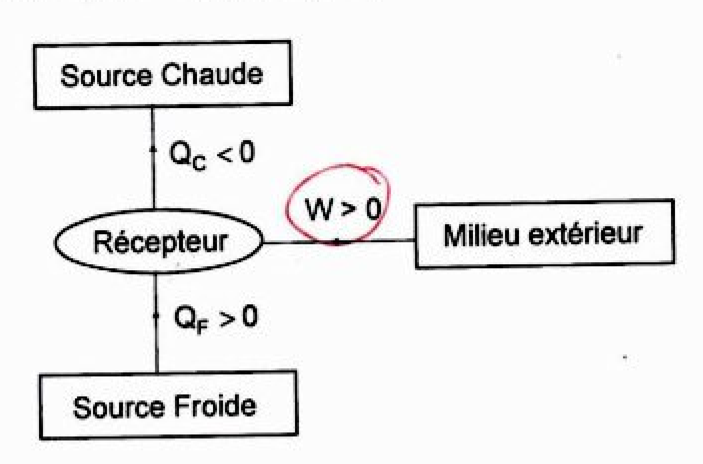
$$\eta = \frac{|W|}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} < 1 \;;\quad \text{avec } Q_F < 0 \text{ et } Q_C > 0$$



III. 2. 3. 3. CYCLE DITHERME RECEPTEUR :

Ici le système reçoit de l'extérieur du travail (W > 0) qui l'aide à extraire de la source froide de la chaleur ($Q_F > 0$) et rejette dans la source chaude, la quantité de chaleur globale équivalente $(Q_C = -(Q_F + W) < 0)$.





Ainsi, la chaleur Q_F passe du corps le plus foid au corps le plus chaud, moyennant une dépense énergétique sous forme de travail cédé au système par le milieu extérieur. On réalise ainsi une pompe à chaleur ou une machine frigorifique.

III. 2. 3. 3. 1. POMPE A CHALEUR :

C'est une machine réceptrice qui utilise le travail reçu dans le but de réchauffer un local jouant le rôle de source chaude, la source froide étant un réservoir inépuisable d'énergie calorifique (l'eau de mer, l'air de l'atmosphère, ...).

- **coefficient de performance** : C'est le rapport de la quantité de chaleur Q_C cédée par la pompe à la source chaude sur la quantité de travail W.

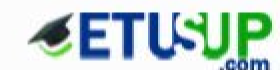
$e_p =$

$$e_p = \frac{-Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_C + Q_F} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}} > 1$$

III. 2. 3. 3. 2. MACHINE FRIGORIFIQUE :

C'est une machine réceptrice qui utilise le travail du milieu extérieur pour refroidir l'intérieur du réfrigérateur qui joue le rôle de source froide, le milieu extérieur joue le rôle a source chaude.

- **efficacité d'une machine frigorifique** : C'est le rapport de la quantité de chaleur Q_F extraite par la machine au travail W.



$$e_f = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-(Q_C + Q_F)} = \frac{1}{-\frac{Q_C}{Q_F} - 1}$$

Principe du réfrigérateur :

Quand votre peau est mouillée, vous avez froid. En effet, quand votre peau est mouillée, l'eau qui se trouve dessus s'évapore, et pour s'évaporer, elle a besoin de chaleur. Chaleur qu'elle vous prend, donc vous avez froid. C'est comme cela que la sueur peut vous rafraîchir.

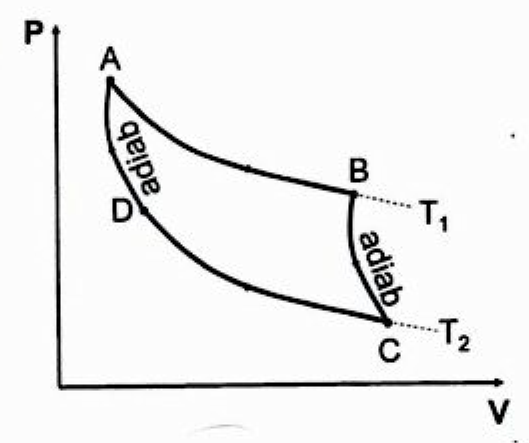
Quand au contraire de l'eau redevient liquide, elle cède de la chaleur. C'est la chaleur latente, et c'est ce qui explique qu'il fasse plus doux en général quand il pleut : la pluie, c'est de la vapeur d'eau qui se transforme en liquide. Et ce faisant, elle relibère de la chaleur.

Eh bien dans votre frigo, on a utilisé ces deux phénomènes. En fait, dans les tuyaux qui se trouvent derrière votre frigo circule un fluide. On le force à s'évaporer lorsqu'il passe juste derrière le compartiment de votre réfrigérateur, au fond. Pour s'évaporer, il a besoin de chaleur, et il le prend donc au compartiment du frigo.

Et puis quand le fluide arrive sous forme gazeuse dans les tuyaux à l'arrière de l'appareil, un compresseur le comprime, ce qui le force à se reliquéfier. Et donc à céder de la chaleur. Vous pouvez tester : l'arrière d'un frigo est toujours chaud!

III. 2. 4. CYCLE DE CARNOT :

Le cycle de Carnot est un cycle constitué de deux transformations réversibles isothermes et de deux transformations réversibles adiabatiques, qui peut fonctionner en cycle moteur ou récepteur.



III. 2. 4. 1. RELATION DE CLAUSIS :

C'est une relation liant les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 et les températures des isothermes T_1 et T_2.

Pour cela, calculons les quantités de chaleur au cours du cycle :

- pour les deux transformations adiabatiques BC et DA :

$$\delta Q = 0 = C_V dT + PdV = C_V dT + nRT\frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_V}{nR}\frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = \frac{1}{1-\gamma}\frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \text{car } \left(C_V = \frac{nR}{1-\gamma}\right), \text{ Soit } \boxed{\frac{dV}{V} = \frac{1}{1-\gamma}\frac{dT}{T}}$$

- pour la transformation BC : $\int_{V_B}^{V_C}\frac{dV}{V} = \frac{1}{1-\gamma}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} \Rightarrow \text{Log}\frac{V_C}{V_B} = \frac{1}{1-\gamma}\text{Log}\frac{T_2}{T_1}$

- pour la transformation DA : $\int_{V_D}^{V_A}\frac{dV}{V} = \frac{1}{1-\gamma}\int_{T_2}^{T_1}\frac{dT}{T} \Rightarrow \text{Log}\frac{V_A}{V_D} = \frac{1}{1-\gamma}\text{Log}\frac{T_1}{T_2}$

D'où : $\text{Log}\frac{V_C}{V_B} = \text{Log}\frac{V_D}{V_A}$, càd $\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$, ou bien $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

De même, pour les transformations isothermes, on aura :

$$Q_1 = -W_1 = +\int_A^B PdV = nRT_1\int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_1 \text{Log}\frac{V_B}{V_A} \text{ et } Q_2 = -W_2 = nRT_2 \text{Log}\frac{V_D}{V_C}$$

D'où le rapport : $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \text{Log}\frac{V_B}{V_A}}{T_2 \text{Log}\frac{V_D}{V_C}} = -\frac{T_1}{T_2}\frac{\text{Log}\frac{V_B}{V_A}}{\text{Log}\frac{V_D}{V_C}} = -\frac{T_1}{T_2}$

Qui nous mène à la relation de Clausis : $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$

Qui peut être généralisée pour plusieurs sources par : $\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0}$.

- **Rendement du cycle de Carnot** : C'est le rapport du travail crée sur la chaleur empruntée à la source chaude :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

III. 2. 4. 2. THEOREME DE CARNOT :

Le rendement du cycle de Carnot est :

- indépendant de la nature du système en évolution et ne dépend que des températures des deux sources de chaleur avec lesquelles il est en contact.

- supérieur au rendement de tout cycle ditherme irréversible utilisant les mêmes sources.

$$\eta_{rév} > \eta_{irr} \Rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 + \frac{Q_2^{irr}}{Q_1^{irr}}, \text{ soit : } \frac{Q_2^{irr}}{Q_1^{irr}} + \frac{T_2}{T_1} < 0 \Rightarrow \frac{Q_2^{irr}}{T_2} + \frac{Q_1^{irr}}{T_1} < 0$$

En général : $\boxed{\sum_i \frac{Q_i^{irr}}{T_i} < 0}$ (inégalité de Clausis)



III. 2. 5. L'ENTROPIE :

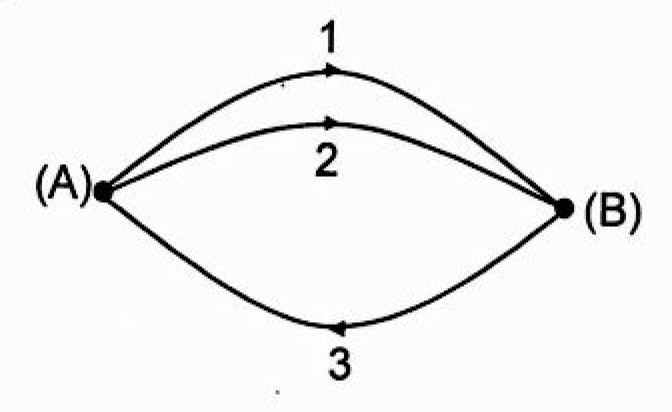
On sait que pour un cycle réversible : $\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0}$

Lorsque le système considéré échange une quantité de chaleur δQ avec une source de chaleur de température T.

Considérons que le système passe d'un état initial A à un état final B en échangeant de la chaleur avec des sources réparties d'une manière continue, et soit deux transformations 1 et 2 réversibles faisant passer de A à B.

Imaginons qu'il existe une troisième transformation faisant revenir le système à son état initial A.

Pour le cycle réversible A1B3A, on peut écrire :



$\oint_{S_1} \frac{\delta Q}{T} = 0$, soit $\int_{A1}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B3}^{A} \frac{\delta Q}{T} = 0$

De même pour le cycle réversible A2B3A :

$\oint_{S_2} \frac{\delta Q}{T} = 0$, soit $\int_{A2}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B3}^{A} \frac{\delta Q}{T} = 0$

On en déduit que : $\int_{A1}^{B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A2}^{B} \frac{\delta Q}{T} = -\int_{B3}^{A} \frac{\delta Q}{T}$

Ainsi, on peut conclure que $\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend que de l'état initial et l'état final.

Alors on peut définir une fonction d'état S dite fonction entropie du système, telle que : $\boxed{\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A}$

Pour une transformation infinitésimale au cours de laquelle le système échange la quantité de chaleur δQ, la variation élémentaire d'entropie est : $\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$ (unité J/K ou cal/K).

$$\begin{cases} dS_{(T,P)} = C_P \dfrac{dT}{T} - nR\dfrac{dP}{P} \\ dS_{(T,V)} = C_V \dfrac{dT}{T} + nR\dfrac{dV}{V} \\ dS_{(P,V)} = C_V \dfrac{dP}{P} - C_P \dfrac{dV}{V} \end{cases}$$

- Transformation adiabatique : $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$

D'où la transformation adiabatique est isentropique : $\Delta S = 0 \Rightarrow S = Cte$.

- Transformation isobare : $\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B C_P \frac{dT}{T} = C_P \text{ Log} \frac{T_B}{T_A}$

- Transformation isochore : $\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B C_V \frac{dT}{T} = C_V \text{ Log} \frac{T_B}{T_A}$.

- Transformation isotherme : $\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \text{ Log} \frac{V_B}{V_A}$

- Transformation irréversible :

Lorsque la transformation faisant passer un système d'un état initial A à un état final B est irréversible, le calcul de la variation d'entropie est impossible. On est alors amené juste à imaginer une transformation réversible du même état initial A à un état B, et calculer la variation d'entropie $S_B - S_A$ sur cette transformation réversible imaginaire, ce qui donne : $S_B - S_A = \Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T}$, ou bien $dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$.

dS étant la variation d'entropie élémentaire du système au cours de la transformation supposée réversible.

On peut conclure que la variation d'entropie d'une transformation réelle est toujours positive : $\Delta S \geq 0$.

Entre deux états d'équilibre A et B, on a toujours la relation suivante : $\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S$

Où $\Delta_i S$ est la variation d'entropie due aux phénomènes internes, et $\Delta_e S$ la variation d'entropie due aux couplages avec l'extérieur.



- $\Delta_i S \geq 0$ est la production d'entropie ($\Delta_i S = 0$) pour une évolution réversible, et $\Delta_i S > 0$ pour une évolution irréversible).

- $\Delta_e S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ est liée aux échanges de chaleur avec l'extérieur.

- Signification statistique de l'entropie :

En thermodynamique statistique, l'entropie du système s'interprète comme une mesure de l'état du désordre de ce système.

Un système abandonné à lui-même évolue dans le sens correspondant à une augmentation de son entropie, donc de son désordre.

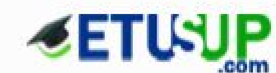
Si l'on considère l'Univers dans son entier, c'est un système thermodynamiquement isolé qui est donc le siège de transformations adiabatiques de sorte que : $\Delta S_{univers} > 0$: l'entropie de l'Univers ne peut que croître.

III. 3. TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE :

Ce principe s'appelle aussi principe de Nernst-Planck :

« ***Au zéro de la température absolue, l'entropie de tout corps cristallisé chimiquement homogène vaut zéro*** ».

Du fait que le deuxième principe de la thermodynamique ne permet de définir l'entropie qu'à une constante additive près. Cette indétermination peut être levée à l'aide du troisième principe de la thermodynamique.




ETUSUP.com